

# COMPUȘI ORGANICI AI SULFULUI

## ➤ Clasificare și Nomenclatură

### 1. Derivați organici monosubstituiți ai H<sub>2</sub>S

- a. Tioli sau mercaptani: **R-SH** alchilmercaptan
- b. Tiofenoli: **Ar-SH**

### 2. Compuși disubstituiți

- a. Tioeteri: **R-S-R** dialchil-tioeter; **Ar-S-R** alchil-aril-tioeter
- b. Sulfuri: **R-S-S-R** dialchildisulfura; **R-(S)<sub>n</sub>-R** polisulfuri; **R<sub>3</sub>S<sup>+</sup>** ion de trialchilsulfoni

### 3. Compuși oxigenați ai tioeterilor

- a. Sulfoxizi: **R-S-R** dialchil-sulfoxid



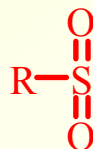
- b. Sulfone: **R-S-R** dialchil-sulfona



### 4. Acizi ai sulfurului



acizi sulfinici

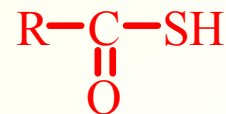


acizi sulfonici

### 5. Tioacizi și tiocetone



tiocetona



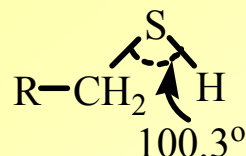
tioacid

# COMPUȘI ORGANICI AI SULFULUI

## 1. TIOALCOOLI ȘI TIOFENOLI

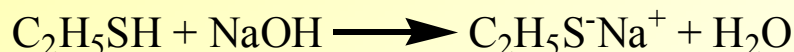
### ➤ Structura și proprietățile caracteristice

❖ legătura C-S-H formată prin hibridizarea orbitalilor  $3s^23p^4$



### ❖ Aciditatea tiolilor

▪ Tiolii – acizi mai tari ca alcoolii



▪ Tiofenolii – acizi mai tari ca tioalcoolii

❖ Mercaptanii - nu formează punți de hidrogen S-H...S,

- formează legături slabe S-H...O și S-H...N

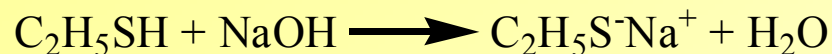
❖ Mercaptanii – au puncte de fierbere mai joase ca alcoolii corespunzători

- au miros caracteristic foarte urât

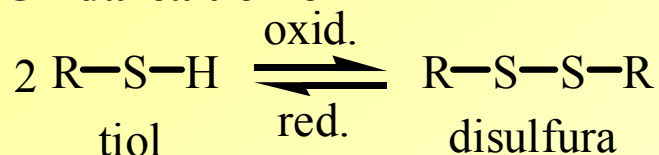
# COMPUȘI ORGANICI AI SULFULUI

## ➤ Proprietăți chimice

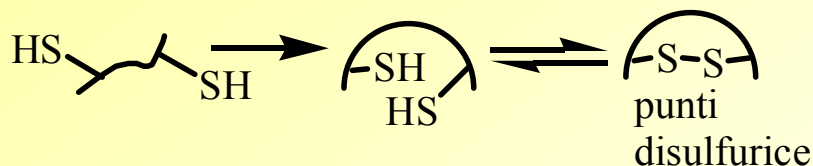
### 1. Formarea de săruri. Mercaptide



### 2. Oxidarea tiolilor



❖ *Aplicații:* legarea intra și intermoleculară a lanțurilor de aminoacizi peptidici și proteici





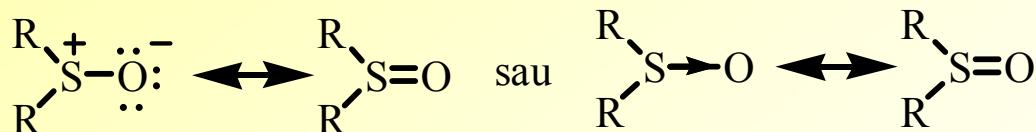
# COMPUȘI ORGANICI AI SULFULUI

## 3. SULFOXIZI ȘI SULFONE

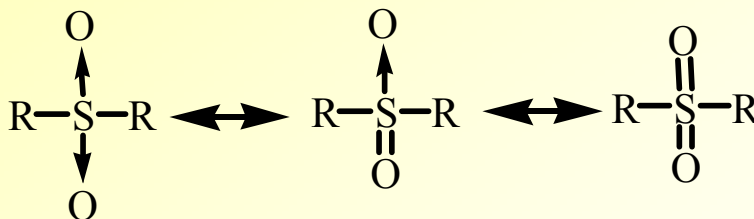
### ➤ Structura și proprietățile caracteristice

- ❖ Legăturile simple  $\sigma$  formate prin întrepătrunderea unui  $\text{OHsp}^3$  al sulfurii cu un  $\text{OAp}_x$  al oxigenului
- ❖ Legăturile  $\pi$  formate prin întrepătrunderea  $\text{OAp}_y$  sau  $\text{OAp}_z$  ai oxigenului cu orbitalii d ai sulfurii ( $d_{xy}p_z$  sau  $d_{xy}p_y$ )

- ❖ Structuri limită sulfoxizi:



- ❖ Structuri limită sulfone:



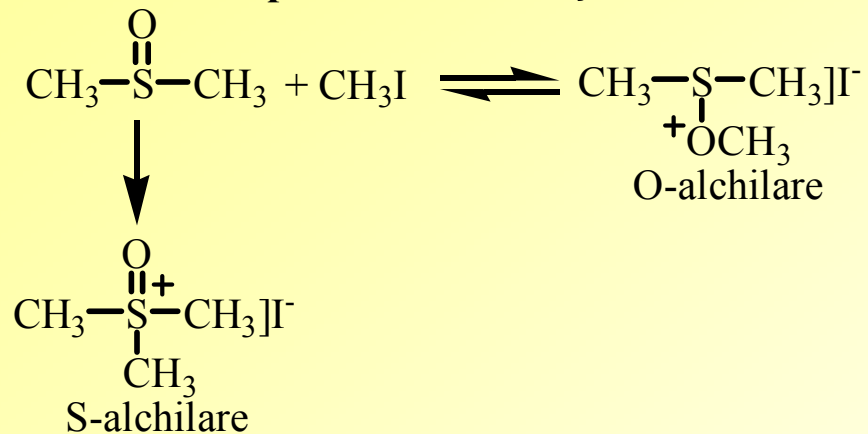
### ➤ Proprietăți

- ❖ **DMSO** – bun dizolvant pentru compuși organici și anorganici  
– solvent aprotic dipolar

# COMPUȘI ORGANICI AI SULFURULUI

1. Sulfoxizi dau reacții de eliminare cu formare de alchene

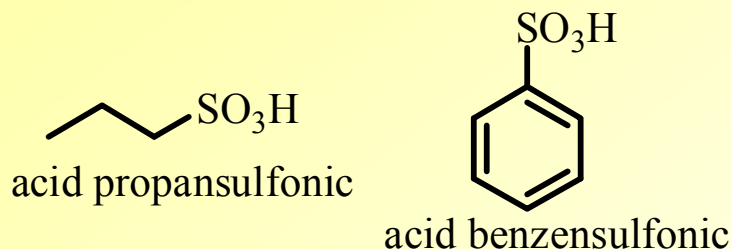
2. Formarea sărurilor prin O-alchilare și S-alchilare



# COMPUȘI ORGANICI AI SULFULUI

## 4. ACIZI SULFONICI

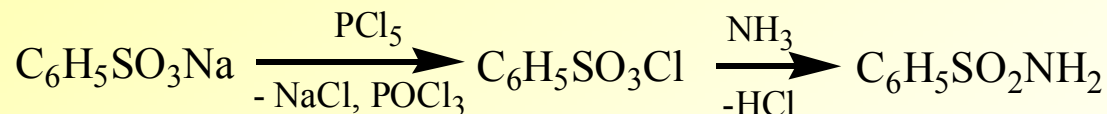
- **Formula generală:**  $(Ar)SO_3H$
- **Nomenclatura:** sufixul sulfonic la numele hidrocarburii, precedat de numele acid



### ➤ Derivați și proprietăți

1. **Sărurile de sodiu = *mersolați*** , agenți de udare și înmuiere în industria textilă

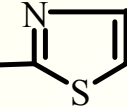
2. **Formarea de sulfonamide (*sulfamide*)**



❖ **Medicamente bacteriostatice:**  $H_2N-C_6H_4-SO_2NHR$

$CH_3-C_6H_4-SO_2NClNa$   
p-toluen-sulfonamida  
Cloramina T

$H_2N-C_6H_4-SO_2NH_2$   
p-aminobenzen-sulfonamida

$H_2N-C_6H_4-SO_2NH-$    
sulfatiazol

# COMPUȘI CU AZOT

## I. NITRODERIVAȚI

➤ Formula generală:  $(\text{Ar})\text{R}-\text{NO}_2$

➤ Clasificare

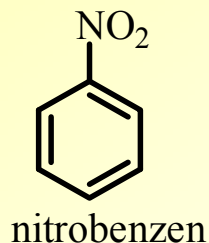
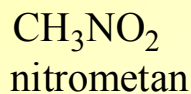
1. Nitroderivați primari:  $(\text{Ar})\text{RCH}_2\text{NO}_2$

2. Nitroderivați secundari:  $\text{R}_2\text{CHNO}_2$

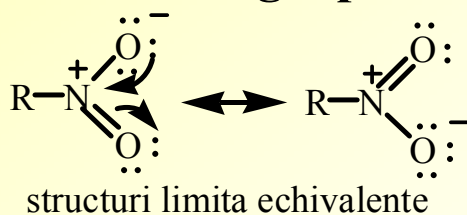
3. Nitroderivați terțiari:  $\text{R}_3\text{CNO}_2$

➤ Nomenclatura

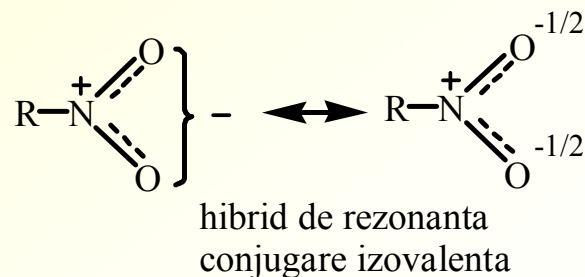
- Adăugarea prefixului *nitro* la numele hidrocarburii de la care derivă



➤ Structura grupei nitro



sau





# COMPUȘI CU AZOT

## ➤ Proprietăți fizice

### ❖ Nitroalkanii :

- lichide incolore
- puncte de fierbere ridicate

### ❖ Nitroderivații aromatici :

- lichide sau solide
- slab galbeni
- miros de migdale amare

❖ Temperaturile de fierbere și topire cresc cu numărul grupelor nitro din moleculă

❖ Capacitatea de explozie crește cu numărul grupelor nitro din moleculă

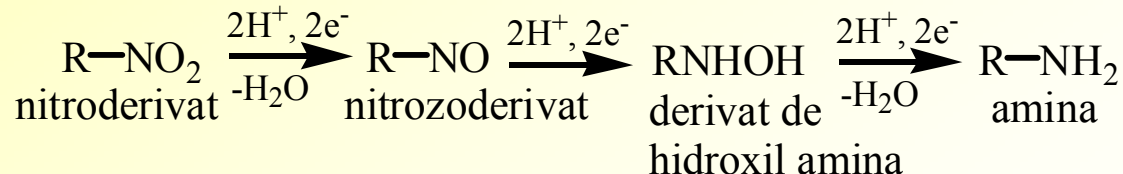
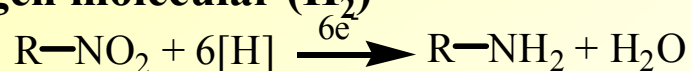
❖ Insolubili în apă

❖ Densitate mai mare decât a apei

❖ Slab toxici

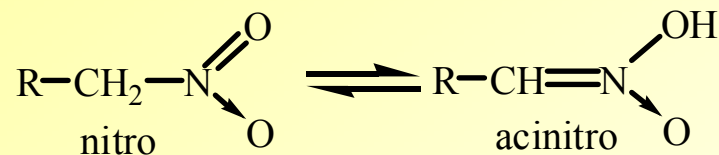
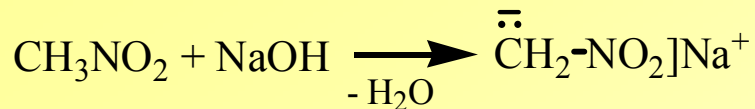
## ➤ Proprietăți chimice

### 1. Reducerea cu hidrogen în stare născândă ([H]) sau reducerea catalitică cu hidrogen molecular (H<sub>2</sub>)



# COMPUȘI CU AZOT

## 2. Tautomeria nitro-acinitro



## V. AMINE

### ➤ Clasificare

### 1. În funcție de numărul de radicali organici prezenți la atomul de azot

- a. Amine primare : **(Ar)R-NH<sub>2</sub>**
- b. Amine secundare : **R<sub>2</sub>NH**
- c. Amine terțiare : **R<sub>3</sub>N**
- d. Săruri cuaternare de amoniu : **R<sub>4</sub>N<sup>+</sup>]X<sup>-</sup>**

### 2. În funcție de natura radicalului organic

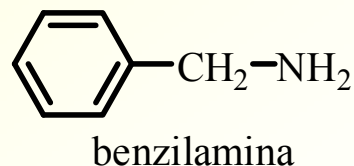
- a. Amine alifaticе: alchil- sau cicloalchil amine
- b. Amine aromatice
- c. Amine aril-alifaticе

### ➤ Nomenclatura

- 1. Adăugând sufixul “amină” la numele radicalilor de hidrocarbură

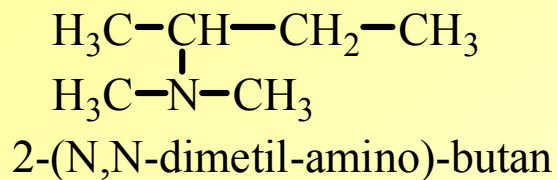
CH<sub>3</sub>-NH<sub>2</sub>  
metilamina

(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>NH  
dietilamina

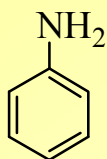


# COMPUȘI CU AZOT

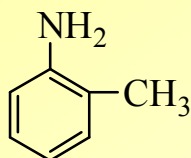
❖ Poziția grupei amino indicată prin cifre arabe



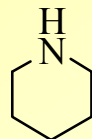
2. Unele amine au denumiri comune



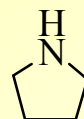
*anilina*



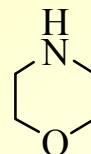
*toluidina*  
(o,m,p)



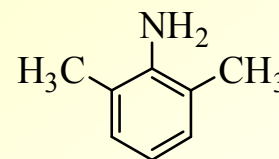
*piperidina*



*pirolidina*

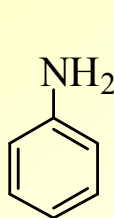


*morfolina*

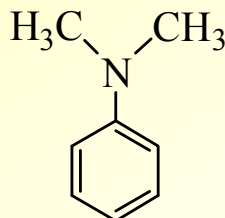


*2,6-xilidina*

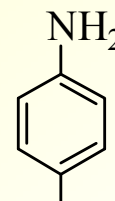
3. Aminele aromatice cu atomul de azot legat de nucleu se denumesc ca derivați ai anilinei



*anilina*



*N,N-dimetil-anilina*

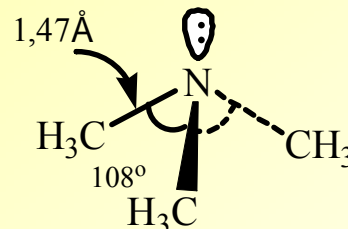
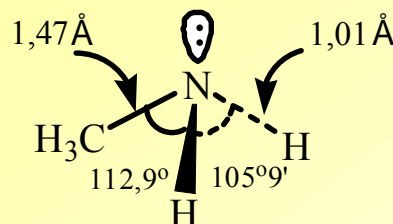


*para-nitro-anilina*

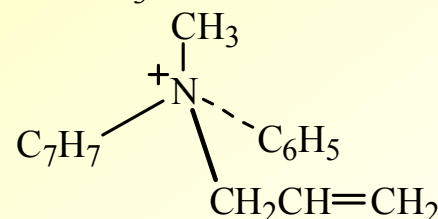
# COMPUȘI CU AZOT

## ➤ Structura

- ❖ Atomul de azot – hibridizat aproximativ  $sp^3$
- ❖ 3 legături  $\sigma$  cu H sau C și o pereche de electroni neparticipanți într-un orbital hibrid aproximativ  $sp^3$
- ❖ Geometrie piramidală



- ❖ Sărurile cuaternare de amoniu au structură de tetraedru



ionul de alil-fenil-cicloheptil-metil-amoniu

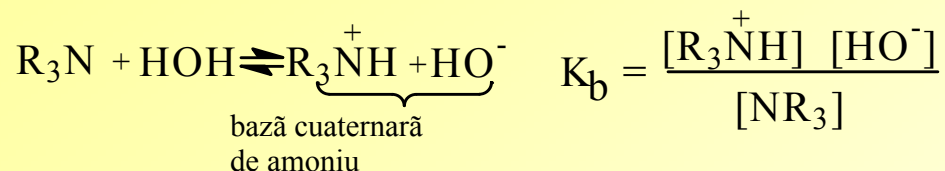
## ➤ Proprietăți fizice

- ❖ Aminele alifaticе - gazoase, cu creșterea numărului de atomi de carbon ele devin lichide și solide.
- ❖ Aminele aromatice - lichide și solide.
- ❖ Aminele alifaticе - miros caracteristic de pește și în principal de materii în putrefacție.
  - ❖ Solubile în apă; solubilitatea scade cu creșterea numărului atomilor de carbon.
  - ❖ Solubilitatea în apă se datorează legăturilor de hidrogen de tipul  $N \cdots H-OH$ .
  - ❖ Formarea legăturilor de hidrogen (aminele terțiare nu formează legături de hidrogen) și existența lor influențează mai ales volatilitatea aminelor (puncte de fierbere mai mici decât alcoolii).
- ❖ O serie de amine au acțiune fiziologică. Unele au acțiune depresivă asupra SNC (sistemului nervos central). Majoritatea aminelor aromatice produc leziuni ale pielii. Altele (naftilamina, anilina) sunt cancerigene.

## ➤ Proprietăți chimice

### 1. Bazicitatea aminelor

❖ *În soluție apoasă* – hidroxizi complet ionizați



❖ *Bazele cuaternare de amoniu* – baze de tărie asemănătoare cu hidroxizii alcalini

❖ **Bazicitatea** unei amine este o **măsură** a tendinței perechii de **electroni neparticipanți** ai azotului de a **fixa un proton**

❖ **Aminele alifatice** – **baze mai tari decât amoniacul**, datorită efectului +Is al radicalilor alchil, care mărește densitatea de electroni pe azot

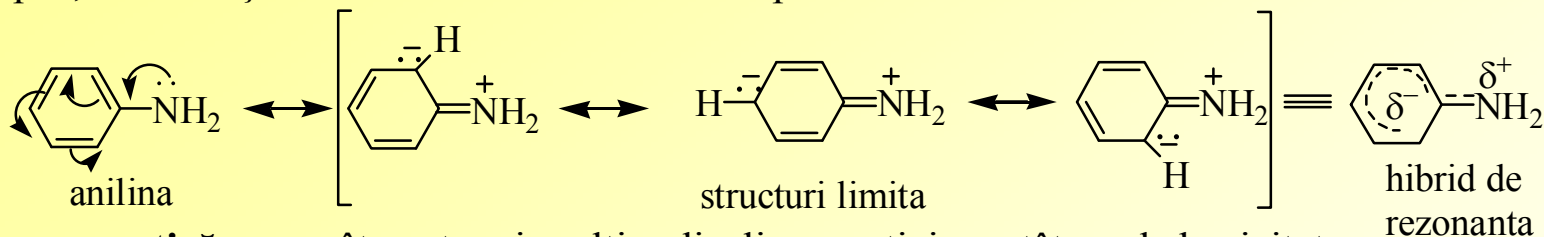
❖ **În seria alifatică:** – aminele primare baze mai slabe decât cele secundare

- *în mediu neapos* – aminele terțiare sunt cele mai puternice baze

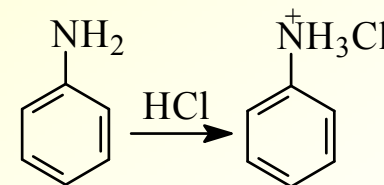
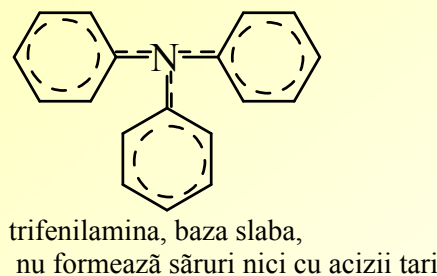
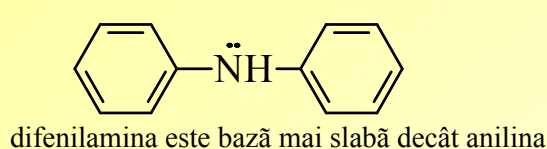
- *în mediu apos* – aminele terțiare sunt baze mai slabe, datorită împiedicării sterice la azot și a existenței cationului solvatat cu molecule de apă

# COMPUȘI CU AZOT

❖ **Aminele aromatice – baze mai slabe decât amoniacul și aminele alifatice**, datorită efectului de conjugare p- $\pi$ , care micșorează densitatea de electroni pe azot

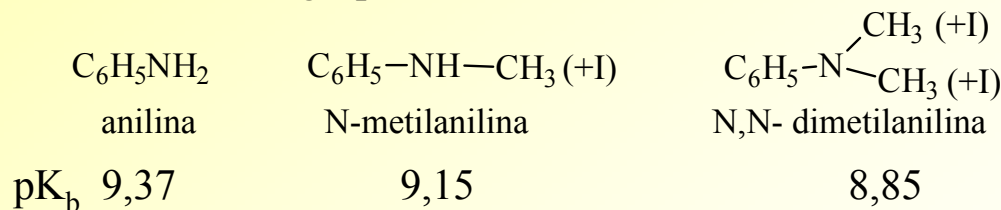


❖ **În seria aromatică:** - cu cât sunt mai mulți radicali aromatici cu atât scade bazicitatea

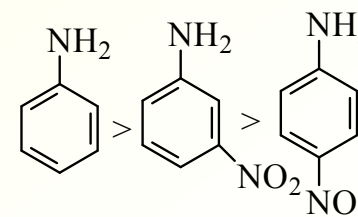
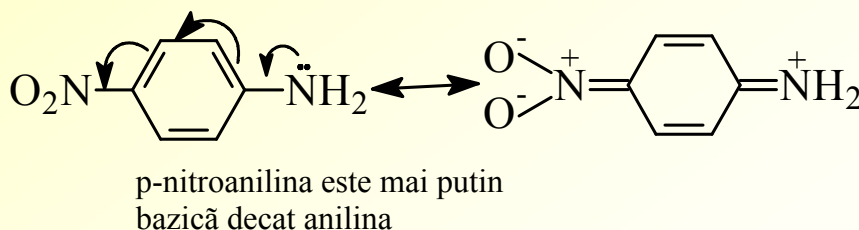


- aminele aromatice formează săruri cu acizii minerali

- introducerea unei grupe alchil într-o amină aromatică crește bazicitatea

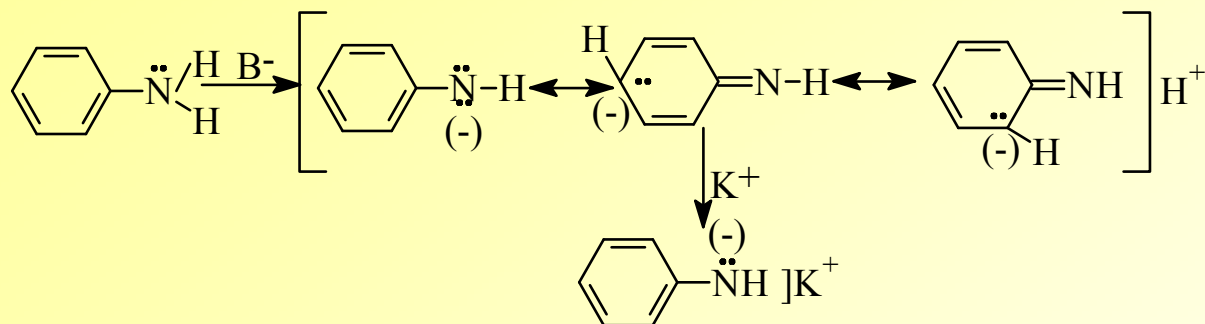


- introducerea unui substituent atrăgător de electroni micșorează bazicitatea



# COMPUȘI CU AZOT

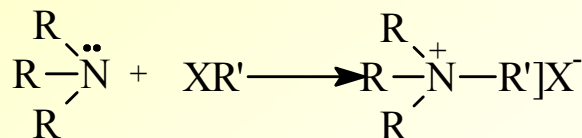
- gruparea fenilică din aminele aromatice exercită un efect acidifiant asupra grupării aminice deci această grupare poate ceda un proton unei baze.



## 2. Nucleofilicitatea aminelor

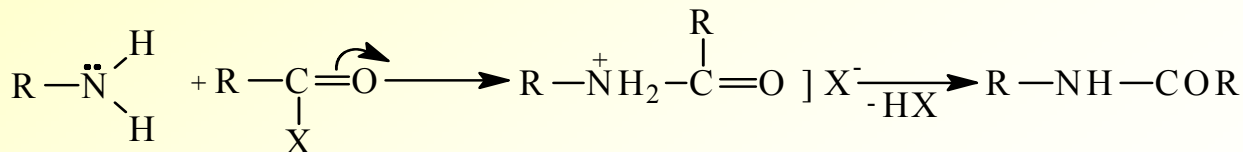
- ❖ Datorată electronilor neparticipanți de la azot
- ❖ Manifestată prin reacții de acilare și alchilare

**a. Reacția de alchilare** – reacții SN la nivelul grupării aminice. Conduc la săruri cuaternare de amoniu



**b. Reacția de acilare** – aminele primare și secundare reacționează cu anhidride sau halogenuri de acil, conducând la amide substituie

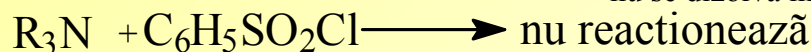
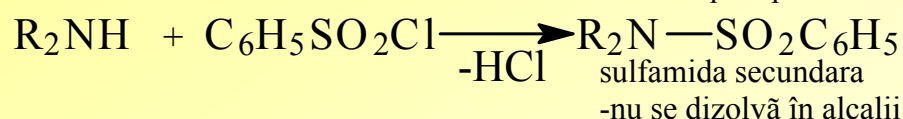
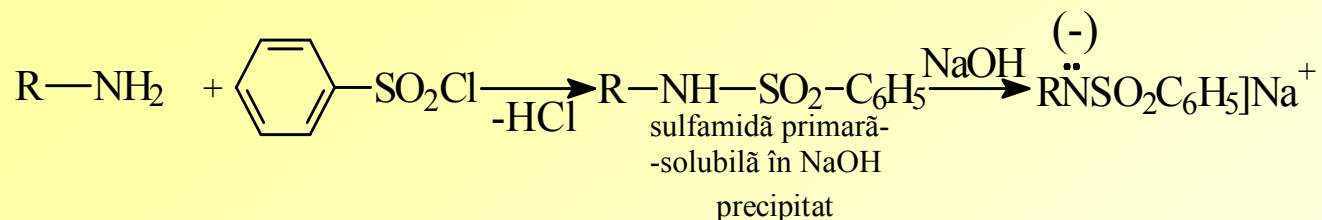
- ❖ *Aplicații:* protejarea grupei aminice



# COMPUȘI CU AZOT

**c. Reacția aminelor cu clorurile acizilor benzen-sulfonici:** rezultă sulfonamide

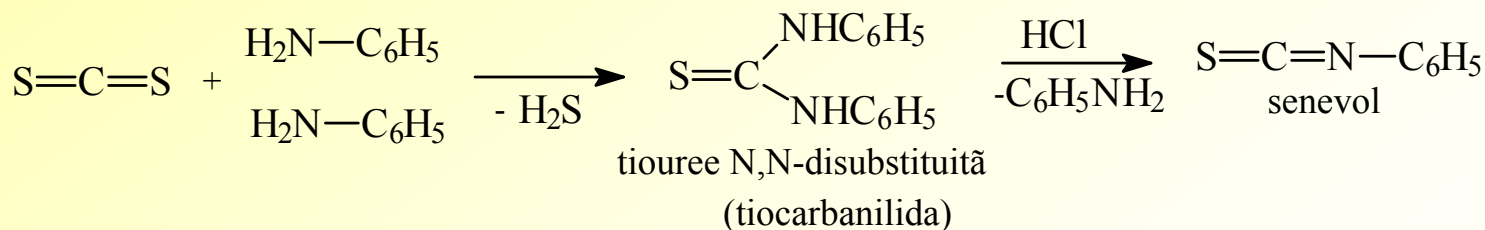
❖ *Aplicații:* separarea aminelor primare, secundare și terțiare (testul Hinsberg)



**d. Reacția aminelor cu CS<sub>2</sub>:** depinde de structura aminei

❖ *Reacția aminelor primare* cu formare de izotiocianați:

- În mediul bazic sau neutru se obțin senevoli:



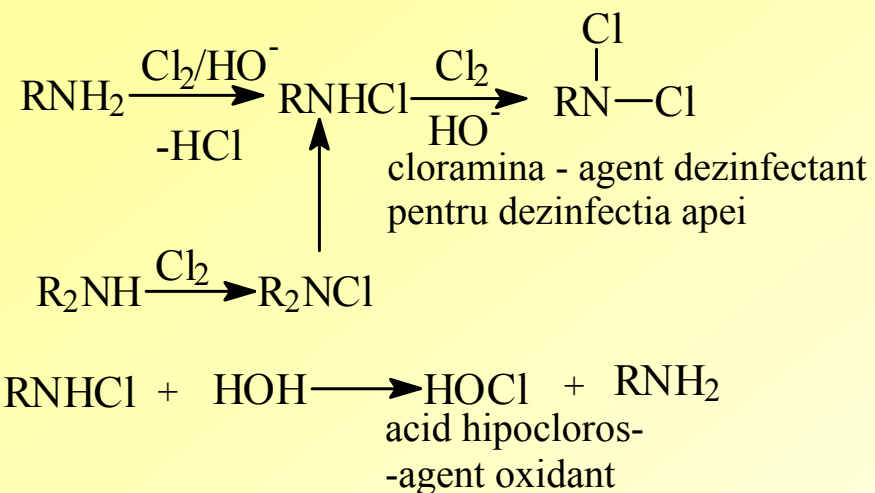
❖ *Aminele terțiare nu reacționează*

❖ *Reacția aminelor cu CS<sub>2</sub> poate servi la identificarea lor*



# COMPUȘI CU AZOT

*f. Reacția de halogenare:* cu Br<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub> sau HOCl, rezultă N-haloamine

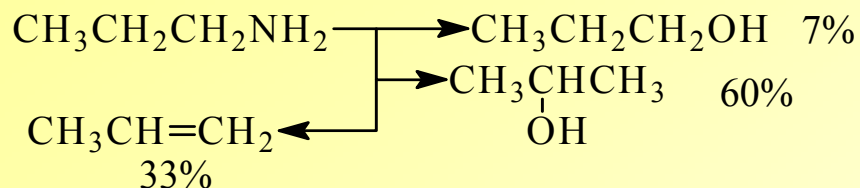


# COMPUȘI CU AZOT

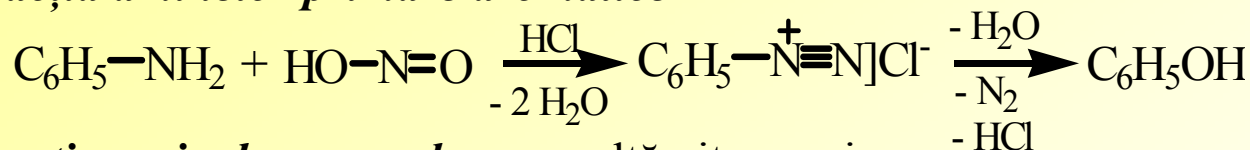
## 3. Reacția aminelor cu acidul azotos

❖ Diferențierea aminelor primare, secundare și terțiare

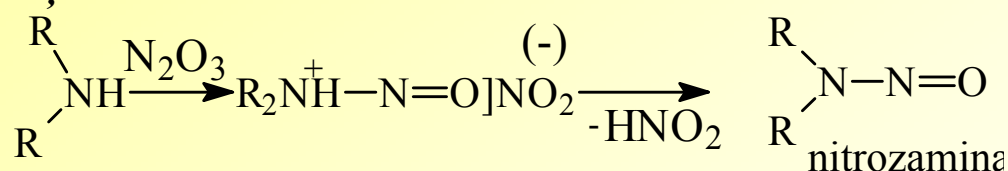
### a. Reacția aminelor primare alifatic



### b. Reacția aminelor primare aromatice

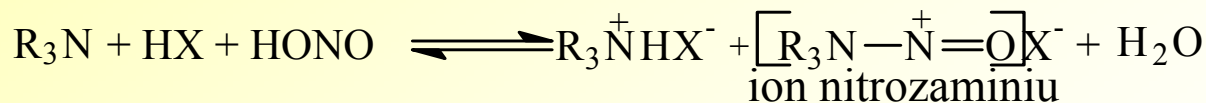


### c. Reacția aminelor secundare: rezultă nitrozamine



### d. Reacția aminelor terțiare

❖ aminele terțiare alifatic: echilibru între amină, sarea ei și un ion de nitrozaminiu



Δ t și acid diluat se descompune  
cu formarea de aldehide și cetone

↓

❖ aminele terțiare aromatice: nitrozoderivat cu gruparea nitrozo la nucleu

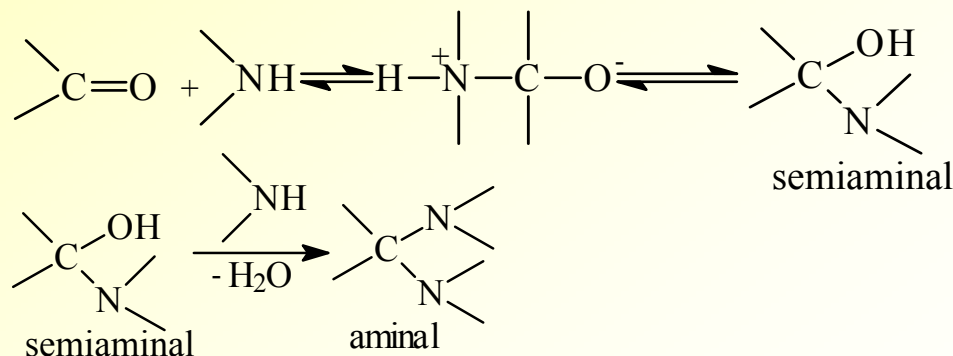
# COMPUȘI CU AZOT

## 4. Reacția de oxidare

- a. *Reacția aminelor primare alifatice cu permanganat de potasiu → aldehide*
- b. *Reacția aminelor primare aromatice cu bicromat de potasiu → compuși chinonici*
- c. *Oxidarea amestecurilor de amine cu  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{PbO}_2$  sau  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  → coloranți indaminici*
- d. *Oxidarea aminelor aromatice cu peracizi → nitroderivați*
- e. *Oxidarea aminelor secundare → hidrazine substituie*
- f. *Oxidarea aminelor primare și secundare cu  $[\text{O}]$  din  $\text{H}_2\text{O}_2$  sau cu peracid → derivați de hidroxil- amină*
- g. *Oxidarea aminelor terțiare cu  $[\text{O}]$  sau cu peracid → aminoxizi*

## 5. Condensarea aminelor cu compuși carbonilici

❖ *Mecanism general:*

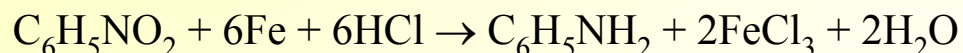


- a. *Aminele primare → baze Schiff*
- b. *Aminele secundare → enamine*

# COMPUȘI CU AZOT

## ➤ Reprezentanți

- ✓ **Metilamina**,  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  – gaz cu miros înțepător, mai bazic ca amoniacul. Se găsește în concentrație mică în plante și în spirtul de lemn. Servește la sinteze organice (fabricarea adrenalinei).
- ✓ **Dimetil amina**  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$  – utilizată pentru fabricarea acceleratorilor de vulcanizare.
- ✓ **Trimetil amina**  $(\text{CH}_3)_3\text{N}$  – se găsește în deșeuri de pește și determină mirosul respingător al acestora; se formează aici prin reducerea trimetilaminoxidului sub acțiunea bacteriilor.
- ✓ **Dietil amina**  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$  este intermediar în fabricarea multor medicamente precum novocaina, medicamentele antimalarice.
- ✓ **Anilina**,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ , este cea mai importantă dintre amine din punct de vedere practic; Formarea ei a fost observată pentru prima oară la distilarea uscată a indigoului (*portugheză anil*, Unverdorben). Se obține industrial prin reducerea nitrobenzenului:



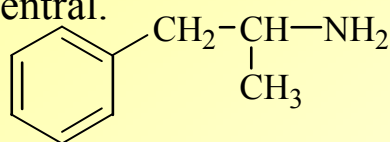
Anilina este un lichid cu p.t.  $184^\circ\text{C}$ , incolor când se obține proaspătă, galben-brun la ședere în aer. Are nenumărate întrebuințări: fabricarea de coloranți, de medicamente, accelerator de vulcanizare, stabilizator pentru pulberea fără fum. Inhalată în cantități mari este toxică.

# COMPUȘI CU AZOT

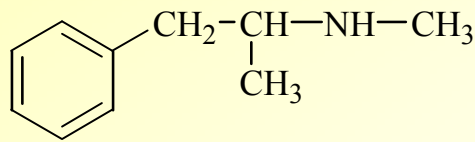
✓ **Acetanilida**,  $C_6H_5NHCOCH_3$ , are proprietăți antipiretice asemănătoare cu ale chininei naturale și este prima substanță sintetică la care s-au observat asemenea proprietăți fiziologice, de aceea s-a denumit *antifebrină*. Nu se folosește ca medicament pentru că nu se atenuează decât puțin toxicitatea anilinei prin acilare.

✓ Unii derivați pot fi medicamente utile, de exemplu: **fenetidina** (*p-aminofenetolul*),  $EtO-C_6H_4-NH_2$ , și **fenacetina** (acetilfenetidina),  $CH_3CONHC_6H_4OEt$ .

✓ **Amfetamina** (benzedrina) și **metamfetamina** (metedrina) sunt amine sintetice stimulatoare ale sistemului nervos central.



Amfetamina



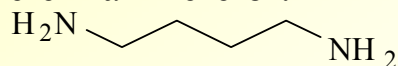
Metamfetamina

Ele reduc oboseala și foamea prin creșterea nivelului de glucoză din sânge. Datorită acestor proprietăți sunt folosite pentru combaterea cazurilor ușoare de depresie și reducerea hiperactivității la copii.

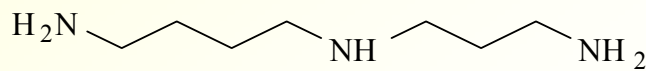
✓ **o, m, p-Toluidinele, naftilaminele** servesc drept materie primă în industria coloranților.

✓ Diamine ca **putresceina** (tetrametilendiamina) și **cadaverina** (pentametilendiamina) sunt compuși ce se obțin din descompuneri bacteriene.

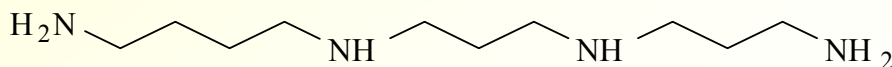
✓ **Poliaminele** care conțin doi până la patru atomi de azot separați prin grupe metilen sunt prezente în aproape toate celulele mamiferelor.



Putresceina



Spermidina



Spermina